

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06097570 A**

(43) Date of publication of application: **08 . 04 . 94**

(51) Int. Cl.

**H01S 3/18**

(21) Application number: **04244376**

(22) Date of filing: **14 . 09 . 92**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **TSUJIMURA AYUMI  
OKAWA KAZUHIRO  
YOSHII SHIGEO  
MITSUYU TSUNEO**

(54) **REFLECTOR ON SEMICONDUCTOR LASER  
ELEMENT END AND MANUFACTURE THEREOF**

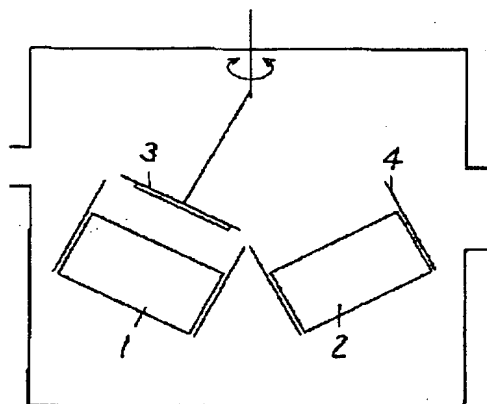
provided with a shield plate 4 to avoid the contamination during the evaporation time.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

PURPOSE: To enable the semiconductor laser element to be oscillated in optimum actuation from near ultraviolet ray region to visible short wavelength region by a method wherein two or more kinds of dielectric films in with different refractive indexes are laminated on the end of the title semiconductor laser in the oscillation wavelength within a specific range.

CONSTITUTION: Dielectric films of two or more kinds with different refractive indexes are laminated on the end of the title semiconductor laser in the oscillation wavelength exceeding 370nm and not exceeding 600nm. For example, an SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> alternately evaporated films are formed on a zinc selenate (ZnSe) base II-VI group compound semiconductor laser element. The sputtering source is composed of SiO<sub>2</sub> glass target 1 and a TiO<sub>2</sub> target 2. A sample holder 3 can be shifted either above the SiO<sub>2</sub> target 1 or the TiO<sub>2</sub> target 2 by a rotary axle directly connected to the sample holder 3. At this time, the position of the sample holder 3 and the stay time above the targets 1, 2 are controlled by a computer. Furthermore, respective targets 1, 2 are



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-97570

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数5(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-244376

(22)出願日 平成4年(1992)9月14日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 辻村 歩

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 大川 和宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 吉井 重雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

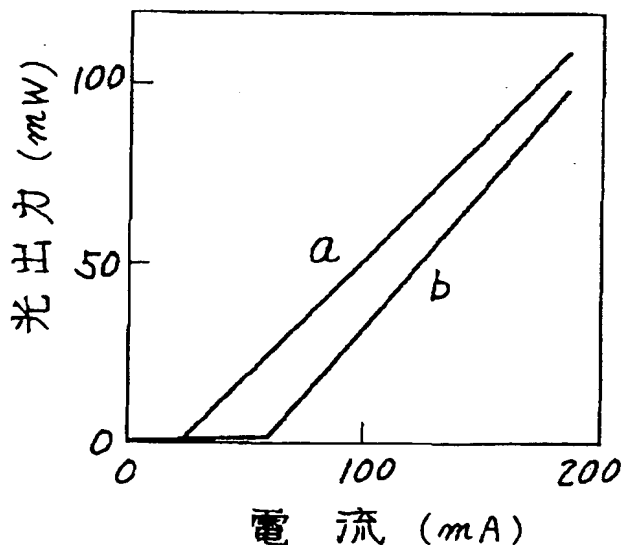
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体レーザー素子端面の反射鏡およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 近紫外領域から可視短波長領域で発振する半導体レーザー素子の最適な動作に不可欠な端面の反射鏡およびその形成方法を提供すること。

【構成】 RFマグネトロンスパッタリング装置を用い、ZnSe系半導体レーザー素子の端面に、発振波長での反射率が90%以上になるよう、光学厚さが発振波長の1/4であるSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>膜を交互に蒸着する操作を3回繰り返し、誘電体反射鏡を形成し、従来の(b)の電気-光出力特性が(a)の特性を得た。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】発振波長が370nm以上600nm以下の半導体レーザー素子の端面に、屈折率の異なる2種類以上の誘電体膜が積層したことを特徴とする半導体レーザー素子端面の反射鏡。

【請求項2】誘電体膜が、フッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)、フッ化トリウム(ThF<sub>4</sub>)、二酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)および酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の群から選ばれる少なくとも1種類の物質の膜と、硫化亜鉛(ZnS)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)および酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の群から選ばれる少なくとも1種類の物質の膜とからなり、それぞれの膜が交互に積層してなる請求項1記載の半導体レーザー素子端面の反射鏡。

【請求項3】半導体レーザー素子を真空槽に設置し、前記半導体レーザーの端面に、2種類以上の誘電体からなる多層膜を交互にかつ連続的に蒸着することを特徴とする半導体レーザー素子端面の反射鏡の製造方法。

【請求項4】誘電体を蒸着する際の基板温度が、20℃以上150℃以下である請求項3記載の半導体レーザー素子端面の反射鏡の製造方法。

【請求項5】誘電体が、SiO<sub>2</sub>誘電体およびTiO<sub>2</sub>誘電体の2種類であって、前記SiO<sub>2</sub>誘電体を半導体レーザー素子の発振波長の1/4の光学厚さに蒸着し、次いで前記TiO<sub>2</sub>誘電体を前記半導体レーザー素子の発振波長の1/4の光学厚さに蒸着する操作を、2回以上5回以下交互に繰り返すことを特徴とする、請求項3記載の半導体レーザー素子端面の反射鏡の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オプトエレクトロニクス材料として期待される短波長半導体レーザーの端面に設ける反射鏡、およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】可視短波長領域で発振するII-VI族化合物半導体レーザーは、アブライド・フィクス・レターズ第59巻第1272頁(Appl.Phys.Lett.Vol59(1991)1272)に記載されているように、ZnCdSe/ZnSe系単一量子井戸構造を用いて、世界で初めて、77Kにおける490nm(青緑色)のパルス発振が報告されたことに始まる。ここでは、レーザーの光共振器を構成する反射鏡は、結晶をへき開することによって得られるへき開面をそのまま利用している。端面での反射率は20%程度で、発振のしきい値電流は74mA、しきい値電流密度は320A/cm<sup>2</sup>である。

【0003】また、III-V族化合物半導体であるGaNは、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アブライド・フィクス第29巻第L205頁(Jpn.J.Appl.Phys.Vol29(1990)L205)に記載されているように、光励起により室

温で375nmの近紫外光を誘導放出することが報告されている。しきい値励起密度は700kW/cm<sup>2</sup>であり、等価的な電流密度は210kA/cm<sup>2</sup>に達する。この場合も共振器の反射鏡はへき開した面をそのまま用いており、反射率は25%程度以下である。さらに、第11回混晶エレクトロニクス・シンポジウム論文集第127頁(11th Symposium Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics(1992)127)には、pn接合型GaNの近紫外発光ダイオードの試作が報告されている。

【0004】一方、従来のIII-V族化合物半導体赤色レーザー(発振波長は670~690nm帯)では、スパッタリングや真空蒸着、化学的気相蒸着などにより、素子のへき開面にアモルファスSiとSiO<sub>2</sub>などの交互多層膜を形成し、端面の反射率を最適化している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】反射鏡として素子のへき開面をそのまま用いると、反射率が低いため、しきい値電流は大きくなり、またレーザー出力を有効に取り出すことができない。そのため、端面に半導体、金属、あるいは誘電体からなる反射鏡を形成し、反射率を最適化する必要がある。

【0006】しかしながら、上述のような従来のIII-V族化合物半導体レーザーに用いられている反射鏡を、短波長半導体レーザーに適用することは、発振波長領域が異なるため、困難である。例えば、アモルファスSiを用いると、500nmにおいて複素屈折率の虚数部が実数部と同程度にまで大きくなり、放出光を吸収してしまうため、逆にしきい値電流の増大を招くとともに、レーザー光による素子端面での光学損傷をもひきおこす。また、金(Au)などの金属反射鏡についても、同様に赤外領域では吸収のない良好な反射鏡として利用できるが、可視領域よりも短波長側では大きな吸収を示すため、利用できない。

【0007】さらに、反射鏡材料の素子との熱膨張係数差、素子に対する付着性、結晶性、硬度、耐湿性、安定性などは、素子の活性層に対する歪、光損失の原因としてレーザー動作に影響を与える因子であり、また、実用上の観点からも重要である。そのため、これらの因子を最適化することが必要である。

【0008】本発明はかかる点に鑑みてなされたもので、近紫外領域から可視短波長領域で発振する半導体レーザー素子の最適な動作に不可欠な端面の反射鏡、およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の反射鏡は、発振波長が370~600nmである半導体レーザー素子の端面に、屈折率の異なる2種類以上の誘電体膜が積層した構成を有する。

【0010】また、反射鏡の製造においては、半導体レ

レーザー素子の端面に2種類以上の誘電体からなる多層膜を形成させる際、1つの真空槽内で当該誘電体を交互にかつ連続的に蒸着する。

【0011】

【作用】誘電体は絶縁特性を有するため、一般に、近紫外領域から赤外領域まで光吸収がなく、透明である。そのため、発振波長が370～600nmである半導体レーザー素子端面に対する反射鏡として用いると、発振しきい値を低下させ、より小さな電流で素子を動作させることができる。また、レーザー光を吸収しないため、端面の熱的な破壊や光電界による損傷を受け難く、より大きなレーザー出力を取り出すことができる。

【0012】誘電体の多層膜が反射鏡として作用する理由は、次の通りである。光が媒質中を伝搬する際、媒質に変化があると、その界面では反射が起こる。屈折率 $n_0$ と $n_2$ の媒質の間に屈折率 $n_1$ で厚さ $d_1$ の薄膜があると、これに入射した波長 $\lambda$ の光は膜の両界面で反射を繰り返して多重干渉を起こす。その結果、合成振幅反射係数 $r_{12}$ は、それぞれの界面でのフレネル反射係数を $r_1$ 、 $r_2$ として、(数1)と表わせる。ここで、 $f$ は薄膜内を往復する際の位相の遅れで、垂直入射の場合、(数2)のように表わせる。

【0013】

【数1】

$$r_{12} = (r_1 + r_2 e^{-if}) / (1 + r_1 r_2 e^{-if})$$

【0014】

【数2】

$$f = (4\pi/\lambda) n_1 d_1$$

【0015】また、 $r_1$ 、 $r_2$ はそれぞれ(数3)および(数4)と表わされ、これらから膜表面でのエネルギー反射率 $R_1$ は(数5)のように求められる。

【0016】

【数3】

$$r_1 = (n_0 - n_1) / (n_0 + n_1)$$

【0017】

【数4】

$$r_2 = (n_1 - n_2) / (n_1 + n_2)$$

【0018】

【数5】

$$R_1 = r_{12} \cdot r_{12}^* = |r_{12}|^2$$

【0019】反射による位相変化は、低屈折率側から高屈折率側に入射した場合は $\pi$ 、その逆では0であるから、 $f = \pi$ 、すなわち垂直入射光に対して光学厚さ $n_1 d_1$ が $\lambda/4$ である膜は、 $n_0 < n_1 > n_2$ の場合は両界面からの反射光が同位相となり、高い反射率が得られる。

【0020】同様に、高低両屈折率の $\lambda/4$ 多層膜では、各界面でのフレネル反射係数が交互に正負となるとともに、それぞれの膜の往復光路差が $\pi$ となるので、 $\lambda$ の光に対して主な反射光がすべて同位相となり、層数の増加にともなって反射率が高くなる。

【0021】誘電体多層膜は、それぞれの膜の屈折率と厚さならびに層数を適当に選ぶことで所望の分光特性の反射面を得ることができる。したがって、本発明の誘電体多層膜の構成は、 $\lambda/4$ 交互多層膜に限定されるものではない。

【0022】

【実施例】本発明の誘電体反射鏡材料としては、反射鏡材料と半導体レーザー素子との熱膨張係数差、半導体レーザー素子に対する付着性、硬度、耐湿性、安定性の観点より、低屈折率材料としては $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{ThF}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等が適用され、また、高屈折率材料としては $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ あるいは $\text{TiO}_2$ 等が望ましい。また、これらの組合せは屈折率差が大きく、少ない層数で高い反射率を得ることができる。

【0023】反射鏡の形成においては、半導体レーザー素子の端面に2種類以上の誘電体からなる多層膜を形成させる際、1つの真空槽内で大気にさらすことなく当該誘電体を交互にかつ連続的に蒸着することにより、高品質な反射鏡を作製することができる。ここでいう高品質とは、作製方法に依存して種々の光損失の原因となる、組成・密度の変動や不純物の混入やクラックの発生が少なく、均質で清浄、平滑であることを指す。

【0024】高品質な反射鏡を作製するためには、蒸着時の基板温度が重要である。半導体レーザー結晶の成長温度を越えてはならないのは言うまでもないが、誘電体膜の緻密性の観点からは高い温度が望ましい。しかし、半導体レーザー素子を室温付近で動作させる場合、素子との熱膨張差が大きいと歪を生じるため、この観点からは低い温度が望ましい。これらのことから、20℃以上150℃以下であることが好ましい。なお、誘電体膜の蒸着には、電子ビーム加熱や抵抗加熱などの真空蒸着法、高周波(RF)スパッタリング法、低圧プラズマ重合合法などを用いることができる。

【0025】また、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ をこの順に各層の光学厚さが半導体レーザー素子の発振波長の $1/4$ となるように蒸着する操作を2～5回交互に繰り返すと、半導体レーザー素子の屈折率によって異なるが、80～99%の反射率を効果的に得ることができ好ましい。

【0026】以下、本発明の一実施例として、セレン化亜鉛( $\text{ZnSe}$ )系II-VI族化合物半導体レーザー素子に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 交互蒸着膜を形成した反射鏡の場合を取り上げ具体的に説明する。なお、本実施例では、図1に示すRFマグネトロンスパッタリング装置を用いた。

【0027】スパッタ源は、 $\text{SiO}_2$ ガラスターゲット1と、 $\text{TiO}_2$ ターゲット2とで構成した。サンプルホルダー3はこれに直結した回転軸により、 $\text{SiO}_2$ ターゲット1または $\text{TiO}_2$ ターゲット2の何れかのターゲット上方に持ってくることができる。サンプルホルダー

3の位置とターゲット上方での滞在時間とは、コンピュータで制御されている。蒸着中のコンタミネーションを防ぐため、各ターゲットにシールド板4を設けている。

【0028】図2のように、共振器長の幅(700 $\mu$ m)でバー状にへき開したレーザーウエハー5は、反射鏡を形成すべきへき開面を上にして、バー状スペーサー6を間にはさみ、交互に並べてサンプルホルダー3に固定されている。本実施例で用いたZnSe系レーザー素子は、77Kでの発振波長が483nmのものである。

【0029】スパッタリングガスには、流量2sccmのアルゴンと0.3sccmの酸素とを用い、ガス圧は1.0Pa、基板温度は110℃、SiO<sub>2</sub>ターゲット1およびTiO<sub>2</sub>ターゲット2への印加電力は、何れも100Wとした。この条件で得られるSiO<sub>2</sub>膜およびTiO<sub>2</sub>膜の発振波長領域における屈折率は、それぞれ1.45、2.35である。

【0030】まず、サンプルホルダー3をSiO<sub>2</sub>ターゲット1の上で280秒間滞在させて、膜厚83nmのSiO<sub>2</sub>膜をウエハー端面に堆積させた。次にサンプルホルダー3を回転させ、TiO<sub>2</sub>ターゲット2の上で350秒間滞在させて、膜厚51nmのTiO<sub>2</sub>膜を堆積させた。SiO<sub>2</sub>膜とTiO<sub>2</sub>膜をウエハー端面に交互に堆積させる上記の操作を3回繰り返して、レーザーウエハー端面へ入/出交互多層膜からなる反射鏡を形成した。

【0031】反射率を測定した結果、誘電体反射鏡面では485nmにおいて最大反射率92%が得られ、460~520nmの広い範囲で、反射率90%が達成された。一方、反射鏡を形成していないへき開しただけの面では、483nmにおいて21%であった。

【0032】レーザーウエハー5を素子に分離し、誘電体反射鏡を形成していない端面をレーザー光の出射側としてヒートシンクにマウントした。77Kでパルス幅1 $\mu$ s、繰り返し1kHzの電流注入を行なったときの電流-光出力特性を図3に(a)で示す。また、図3に

(b)で示した電流-光出力特性は、比較のために誘電体反射鏡を形成していない従来の半導体レーザー素子の場合である。従来の(b)ではしきい値電流が60mA、しきい値電流密度が430A/cm<sup>2</sup>であったが、本発明の(a)ではしきい値電流が25mA、しきい値電流密度が180A/cm<sup>2</sup>と、従来の(b)の半分以下にまでなった。この本発明の(a)の方が微分量子効率が低いのは、反射損失が少ないためである。

【0033】また、両端面に上述の方法で本発明の誘電体反射鏡を形成したレーザー素子について、300Kでパルス駆動を行なったところ、503nmにおいてレーザー発振を確認した。しきい値電流は240mA、しきい値電流密度は1.7kA/cm<sup>2</sup>であった。

【0034】なお、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>膜を交互に蒸着する操作の回数を2~10で変化させると、反射率は80~99.7%と変化し、反射率の増加とともにレーザー発振のしきい値電流は低下した。また、10回交互蒸着を行なった反射鏡についてもクラックの発生や歪、不純物による吸収などは検出されず、半導体レーザー素子に対して高品質な反射鏡を形成できたことがわかった。また、基板温度に関しては、20~150℃の範囲でクラックの発生や歪のない反射鏡を形成できた。

【0035】さらに、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>膜以外に、CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、ThF<sub>4</sub>あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のうちの少なくとも1種類の物質の膜と、ZnS、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>あるいはCeO<sub>2</sub>のうち少なくとも1種類の物質の膜の組合せで反射鏡を形成しても同様な結果が得られた。

【0036】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明は、発振波長が370nm以上600nm以下の半導体レーザー素子の端面に、屈折率の異なる2種類以上の誘電体膜が積層した半導体レーザー素子端面の反射鏡であるため、II-VI族あるいはIII-V族化合物などの発振波長370~600nmである半導体レーザー素子端面に、光損失の少ない理想的な誘電体反射鏡を作製することができる。本発明の反射鏡形成技術は短波長半導体レーザー素子には不可欠の技術であり、実用上きわめて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体レーザー素子への反射鏡製造装置の一実施例の構成を示す断面図

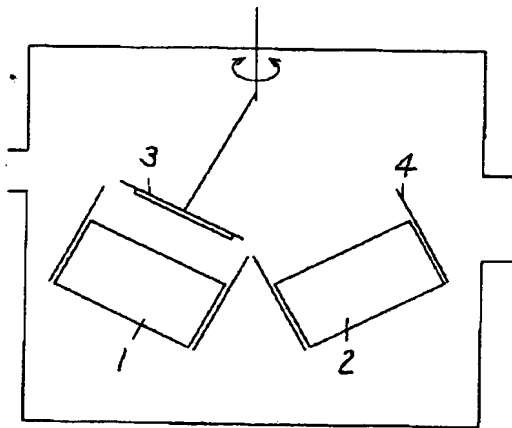
【図2】本発明の半導体レーザー素子への反射鏡製造装置のサンプルホルダーに固定されたレーザーウエハーを示す概略斜視図

【図3】半導体レーザー素子の電流-光出力特性比較図

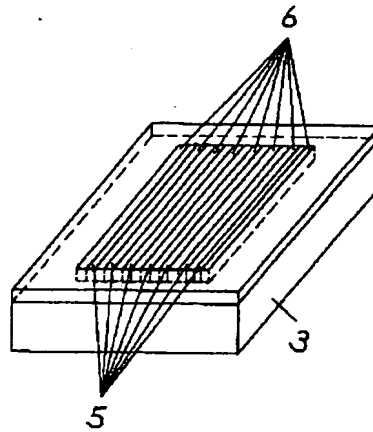
【符号の説明】

- 1 SiO<sub>2</sub>ターゲット
- 2 TiO<sub>2</sub>ターゲット
- 3 サンプルホルダー
- 4 シールド板
- 5 レーザーウエハー
- 6 スペーサー

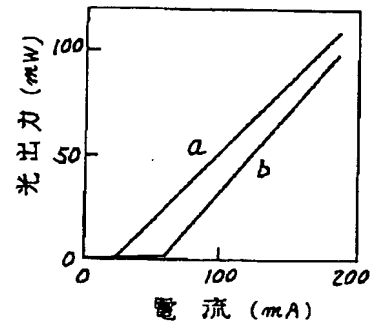
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 三露 常男  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内